

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-215795

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl. C30B 29/04  
C23C 16/26  
C23C 16/50  
// B23B 27/14

(21)Application number : 06-009344

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.01.1994

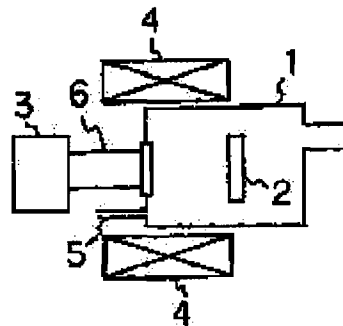
(72)Inventor : TOMIYAMA AKITOSHI

(54) HARD CARBON FILM, HARD CARBON FILM-COATED MEMBER AND FORMING METHOD OF HARD CARBON FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hard carbon film having smoothness, high wear resistance and high sliding property by forming the film in such a manner that the intensity ratios of peaks in the X-ray diffraction analysis of diamond satisfy specified relations.

CONSTITUTION: A silicon wafer is disposed as the base material 2 in a reactive furnace in an ECR plasma device. Microwaves are generated from a microwave generating device 3, while methane gas or the like is introduced through a gas inlet 5 to form a film on the base material 2. A hard carbon film containing diamond is produced. The X-ray diffraction analysis of the diamond in the film shows such relations of peak intensities as  $1 \leq 1b/1a \leq 10$ ,  $2 \leq 1b/1c$ ,  $2 \leq 1b/1d$ , wherein 1a, 1b, 1c, 1d are peak intensities for (111), (220), (311), (400), respectively. The film has 50-700W/(m-k) thermal conductivity and 3.20 to 3.45g/cm<sup>3</sup> density.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-215795

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04		B 8216-4G		
C 2 3 C 16/26				
16/50				
// B 2 3 B 27/14		A		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-9344

(22) 出願日 平成6年(1994)1月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 富山 明俊

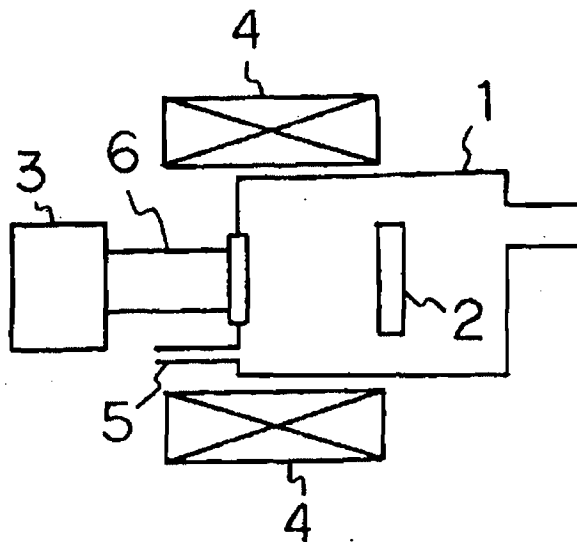
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 硬質炭素膜及び硬質炭素膜被覆部材並びに硬質炭素膜生成方法

(57) 【要約】

【構成】 ダイヤモンドを含有する硬質炭素膜において、X線回折におけるダイヤモンドの(111)のピーク強度をI<sub>a</sub>、(220)のピーク強度をI<sub>b</sub>、(311)のピーク強度をI<sub>c</sub>、(400)のピーク強度をI<sub>d</sub>としたとき、 $1 \leq I_b / I_a \leq 10$ 、 $2 \leq I_b / I_c$ 、 $2 \leq I_b / I_d$ を満たす硬質炭素膜であり、このような硬質炭素膜は、炭素を含有する原料ガスを分解、プラズマ化し、基体表面に硬質炭素膜を形成する方法において、基体表面におけるプラズマの電子温度が8 eV以下、電子密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上の条件で生成される。

【効果】 高い結晶性を有するダイヤモンドの結晶粒子を高い核生成密度で一定方向に配向させながら成長させているため、膜の表面が非常に平滑で、高耐摩耗性、高摺動性を具備した硬質炭素膜を得ることができる。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ダイヤモンドを含有する硬質炭素膜において、X線回折におけるダイヤモンドの（111）のピーク強度を  $I_a$ 、（220）のピーク強度を  $I_b$ 、（311）のピーク強度を  $I_c$ 、（400）のピーク強度を  $I_d$  としたとき、 $1 \leq I_b/I_a \leq 10$ 、 $2 \leq I_b/I_c$ 、 $2 \leq I_b/I_d$  を満たすことを特徴とする硬質炭素膜。

【請求項 2】X線回折におけるダイヤモンドの（111）のピーク強度を  $I_a$ 、（220）のピーク強度を  $I_b$ 、（311）のピーク強度を  $I_c$ 、（400）のピーク強度を  $I_d$  としたとき、 $2 \leq I_b/I_a \leq 5$ 、 $3 \leq I_b/I_c$ 、 $3 \leq I_b/I_d$  を満たすことを特徴とする請求項 1 記載の硬質炭素膜。

【請求項 3】顕微ラマン分光法により硬質炭素膜の表面のラマンスペクトル測定を行った際の、 $1333 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  に存在するダイヤモンドのピークの強度を  $H_1$ 、 $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  に存在する非晶質炭素のピーク強度を  $H_2$  としたとき、 $0.5 \leq H_2/H_1 \leq 10$  を満たすことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の硬質炭素膜。

【請求項 4】膜の熱伝導率が  $50 \sim 700 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 記載の硬質炭素膜。

【請求項 5】膜の密度が  $3.20 \sim 3.45 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 記載の硬質炭素膜。

【請求項 6】母材表面にダイヤモンドを含有する硬質炭素膜を形成してなる硬質炭素膜被覆部材であって、前記硬質炭素膜がX線回折におけるダイヤモンドの（111）のピーク強度を  $I_a$ 、（220）のピーク強度を  $I_b$ 、（311）のピーク強度を  $I_c$ 、（400）のピーク強度を  $I_d$  としたとき、 $1 \leq I_b/I_a \leq 10$ 、 $2 \leq I_b/I_c$ 、 $2 \leq I_b/I_d$  を満たすことを特徴とする硬質炭素膜被覆部材。

【請求項 7】炭素を含有する原料ガスを分解、プラズマ化し、基体表面に硬質炭素膜を形成する方法において、基体表面におけるプラズマの電子温度が  $8 \text{ eV}$  以下、電子密度が  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  以上であることを特徴とする硬質炭素膜生成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば、切削工具、耐摩耗摺動部品、伸線用ダイス、成形用金型、製缶用のパンチ、ダイおよびシーミングロール等に用いられるダイヤモンドを含有する硬質炭素膜に関し、高耐摩耗性、高摺動特性を有する硬質炭素膜および硬質炭素膜被覆部材並びに硬質炭素膜生成方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】近年、ダイヤモンドはその高硬度、高熱伝

2

導性、耐薬品性などの優れた性質を有することから、各種の分野でその応用が進められている。工業用ダイヤモンドは、従来主に超高压高温下で合成されていたが、切削工具や耐摩耗部材への応用などの広範な用途への適用を考慮し、近年では容易に比較的安価に合成が可能である気相成長法が盛んに研究されている。

【0003】これらの気相法によるダイヤモンドは、一般には特開昭 58-91100 号公報や特開昭 58-110494 号公報に示されるように、炭化水素などの炭素を含む原料ガスを反応室内に導入し、マイクロ波プラズマやフィラメントにより熱分解した後、基体表面に析出させることにより合成されている。

【0004】このようにして得られるダイヤモンドは、通常膜中に非晶質カーボンやグラファイト、あるいは水素、窒素などが不純物として含有されている。この不純物量を減少させることによって、高い耐摩耗性を有する高純度なダイヤモンドを生成させることができるため、各種の高純度化の手法が編み出され、特開平 1-313393 号公報や特開平 2-232106 号公報、特開平 2-248396 号公報あるいは特開平 4-92894 号公報、特開平 4-104992 号公報などに示されるような技術が開示されている。

【0005】このような方法により得られる高純度のダイヤモンドからなる硬質炭素膜は、一般にダイヤモンドの結晶の粒径が大きく、自形面が膜表面に露出しており凹凸が激しい。従って、実際に利用するに当たっては、特開昭 61-252004 号公報や特開昭 62-41800 号公報に記載されているように物理的あるいは化学的な研磨を用いて、膜の表面を平滑化するか、あるいは、特開昭 61-151097 号公報や特開平 1-153228 号公報、特開平 4-101702 号公報などに開示されているように、平滑な基板上に成長させて、膜の裏面を利用するといった方法が一般にとられている。

【0006】これに対して、特開昭 60-71597 号公報や特開平 1-152621 号公報、特開平 1-208309 号公報、特開平 1-230496 号公報などに開示されているように、ダイヤモンド以外に非晶質カーボンやグラファイト、あるいは水素を硬質炭素膜中に存在させることによって、自形を有しない粒径の小さい平滑な膜を得ようという試みもある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、従来の方法には次に示すような問題点がある。

【0008】まず、高純度のダイヤモンドを含有する硬質炭素膜は、通常凹凸の大きい粗い面となるため、摺動、切削などの用途において利用する際には、表面を研磨して平滑化することが必要であるということは、前項で述べた通りであるが、ダイヤモンドは非常に耐摩耗性の高い物質であるため、その研磨は困難であるとともに、工業的な生産性に欠けるという問題があった。

(3)

3

【0009】また、ダイヤモンドの研磨法としては、高速で回転する鉄板にダイヤモンドの砥粒を含有する流体を流しつつ、ワークを押しつけて研磨するスカ이프研磨などの方法が一般に行われているが、この方法は平面に対する研磨法であり、気相法で作製した複雑な曲面形状を有するワークに対しては不向きであるという問題があった。

【0010】また、特開昭62-41800号公報に示されている化学的研磨法も、平面のワークに対する研磨技術であるため、複雑な曲面形状を有するワークに対しては、研磨が難しい。さらに研磨を高温の水素雰囲気で行う必要があるため、手間がかかるだけでなく、安全性にも問題がある。

【0011】また、特開昭61-151097号公報や特開平1-153228号公報、特開平4-101702号公報などで開示されている、平滑な基板に成長させた膜の裏面を利用する方法も、目的とする製品が平面でない場合は適用が難しい。例えば、特開平4-265298号公報に示されているように、目的物が複雑な形状を有する場合は、目的物の表面形状と同じ形状を有する型を作製する必要があるため、非常な手間とコストを必要とする。さらに、これらの方法では、ろう付けなどで膜を目的物に貼りつける工程を必要とするため、寸法精度が厳しい製品の製造には不向きであるという問題があった。

【0012】これに対して、特開昭60-71597号公報や特開平1-152621号公報、特開平1-208309号公報、特開平1-230496号公報に開示されるような、不純物を含有する硬質炭素膜では、自形を有しない粒径の小さい膜が得られるため、一見、摺動、切削などの分野に応用するのに好適であるかのように思われる。しかしながら、これらの膜はダイヤモンドが結晶ではなく、非晶質のような状態で存在していたり、膜中に多量の不純物を含むため、現実には摺動や切削の初期には良好な特性を示すものの耐摩耗性が不足し、膜が早く摩滅してしまうため、ダイヤモンド本来の特性を十分に発揮できないのが現状である。

【0013】また、特開昭62-107068号公報や特開昭63-307196号公報などに(110)面を配向成長させて利用しようという試みが開示されているが、前者は表面に(100)面と(110)面が混合して存在しているため、完全に平滑な面が得られにくく、さらに(100)面と(110)面のみが同時に析出する条件は非常に狭く、汎用性に欠けるという問題がある。そして、後者は高濃度で合成した結晶性の悪い微結晶膜の上に(110)面を成長させているが、ダイヤモンドは下地の影響を非常に受けやすいため、後で成長させた(110)配向膜の結晶性が悪化し、(110)面の配向成長中に(311)面や(100)面などの面が二次的に成長し、膜の平滑性を乱す原因となるという問

4

題があった。

【0014】本発明の目的は、上記の問題を解決し、表面平滑性に優れるとともに、高耐摩耗性、高摺動性を兼ね備えた硬質炭素膜および硬質炭素膜被覆部材並びに硬質炭素膜生成方法を提供することにある。

【0015】

【問題点を解決するための手段】本発明者は、前記問題点に対して検討を重ね、硬質炭素膜を形成する場合の各種の成膜方法、成膜条件、生成される硬質炭素膜の特性などについて詳細に検討したところ、硬質炭素膜のX線回折におけるダイヤモンドのピーク間の強度比がある一定の関係を満たすときにのみ、前記目的を達成した膜が得られることを見だし、本発明に至った。

【0016】即ち、本発明の硬質炭素膜は、ダイヤモンドを含有する硬質炭素膜において、X線回折におけるダイヤモンドの(111)のピーク強度を $I_a$ 、(220)のピーク強度を $I_b$ 、(311)のピーク強度を $I_c$ 、(400)のピーク強度を $I_d$ としたとき、 $1 \leq I_b/I_a \leq 10$ 、 $2 \leq I_b/I_c$ 、 $2 \leq I_b/I_d$ を満たすもので、 $2 \leq I_b/I_a \leq 5$ 、 $3.3 \leq I_b/I_c$ 、 $3.3 \leq I_b/I_d$ を満たすことが望ましい。

【0017】また、顕微ラマン分光法により硬質炭素膜の表面のラマンスペクトル測定を行った際の、 $1333 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ に存在するダイヤモンドのピークの強度を $H_1$ 、 $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ に存在する非晶質炭素のピーク強度を $H_2$ としたとき、 $0.5 \leq H_2/H_1 \leq 10$ を満たすことが望ましい。膜の熱伝導率が $50 \sim 700 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ であることが望ましく、膜の密度は $3.20 \sim 3.45 \text{ g/cm}^3$ であることが望ましい。

【0018】また、本発明の硬質炭素膜被覆部材は、母材表面にダイヤモンドを含有する硬質炭素膜を形成してなる硬質炭素膜被覆部材であって、前記硬質炭素膜がX線回折におけるダイヤモンドの(111)のピーク強度を $I_a$ 、(220)のピーク強度を $I_b$ 、(311)のピーク強度を $I_c$ 、(400)のピーク強度を $I_d$ としたとき、 $1 \leq I_b/I_a \leq 10$ 、 $2 \leq I_b/I_c$ 、 $2 \leq I_b/I_d$ を満たすものである。そして、硬質炭素膜は、例えば、炭素を含有する原料ガスを分解、プラズマ化し、基体表面に硬質炭素膜を形成する方法において、基体表面におけるプラズマの電子温度が $8 \text{ eV}$ 以下、電子密度が $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上の条件で生成される。

【0019】以下、本発明を詳述する。

【0020】本発明の硬質炭素膜は、ダイヤモンドを膜中に含有してなるものであるが、まず、X線回折におけるダイヤモンドの(111)のピーク強度を $I_a$ 、(220)のピーク強度を $I_b$ 、(311)のピーク強度を $I_c$ 、(400)のピーク強度を $I_d$ としたとき、 $1 \leq I_b/I_a \leq 10$ 、 $2 \leq I_b/I_c$ 、 $2 \leq I_b/I_d$ を満たし、望ましくは、 $2 \leq I_b/I_a \leq 5$ 、 $3.3 \leq I_b/I_c$ 、 $3.3 \leq I_b/I_d$ を満たしていることが必

(4)

5

要である。従来の方法により得られる硬質炭素膜は、ダイヤモンドの(111)のピーク強度が最も大きいのが常であり、このような膜はダイヤモンドの結晶の自形が表面にはっきりと露出してしまっているものが大多数である。ダイヤモンドの(111)面は他の面に比べて、原子の存在密度が大きいので、硬く耐摩耗性が優れているはずであるが、他の面に比べて、不純物原子を取り込みやすいという問題点もある。例えば、カソードルミネセンスによる評価では、不純物のボロン原子が(111)面に取り込まれて、青色発光することが一般に知られている。このような不純物はダイヤモンドの特性に様々な悪影響を与える恐れがある。

【0021】これに対して、本発明の硬質炭素膜は、(220)のピークが他のピークに比べて、非常に強いのが特徴である。これにより、硬質炭素膜の耐摩耗性を高め、組織が微細に制御された平滑性の高い膜を形成することが可能となっている。(220)のピークは、(110)面に起因しているが、この面は(111)面よりも不純物原子の混入が少ないため、かえって高い耐摩耗性を示すものと思われる。また、結晶の成長方向を考えると(111)面の場合、一つの結晶粒子が周囲に大きく広がって成長するため、結果として成長後の膜の表面は大きな結晶粒子から構成された凹凸の激しい粗い面となりやすい。それに比べて本発明においては(110)面の成長が主体となるが、この成長は(111)面と比べて広がりが少なく、このため結晶粒子が微細に成長し、平滑な膜が得られやすいものと思われる。

【0022】また、(111)のピーク強度 $I_a$ に対する(220)のピーク強度 $I_b$ の比を $1 \leq I_b / I_a \leq 10$ としたのは、 $I_b / I_a$ が1より小さいと耐摩耗性及び平滑性の効果が現れにくく、また10より大きいとDLC膜(非晶質炭素膜)の特性に近づいて耐摩耗性が悪化するため、この範囲内にあるのがよい。 $I_b / I_a$ は、望ましくは2から5の範囲内にあるときに、その優れた特性が最も良く発揮される。 $I_b / I_a$ は2~3が特に望ましい。

【0023】そして、(311)や(400)のピーク強度 $I_c$ 、 $I_d$ に対する(220)のピーク強度 $I_b$ を $2 \leq I_b / I_c$ 、 $2 \leq I_b / I_d$ としたのは、これらの比が2より小さいときは、(311)や(400)のピークの原因となる面が膜表面に出現し、それぞれ別々の方向に成長を始めるため、面の平滑性が保たなくなる。また、これらの面は原子の密度が異なっているため、研磨の際にもムラが生じやすくなるという問題がある。したがって、これらのピーク比 $I_b / I_c$ 、 $I_b / I_d$ は2以上であることが必要であり、3.3以上あることが望ましい。特に $I_b / I_c$ 、 $I_b / I_d$ は5以上であることが望ましい。

【0024】次に、本発明における硬質炭素膜の表面を顕微ラマン分光法により、ラマンスペクトル測定を行っ

6

たとき、 $1333 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ に存在するダイヤモンドのピークの強度を $H_1$ 、 $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ に存在する非晶質炭素のピーク強度を $H_2$ としたとき、 $0.5 \leq H_2 / H_1 \leq 10$ を満たしていることが重要である。このピーク強度比 $H_2 / H_1$ は、その値が大きくなるに従い、結晶性が低下し膜中のダイヤモンドの含有量が減少することを意味し、逆にその値が小さくなるに従い、結晶性が向上しダイヤモンド以外の相の含有量が減少することを意味するものである。従来の硬質炭素膜は、例えば特開平2-232106号公報に記載されているように、なるべくこのピーク強度比を小さくし、膜の純度を高めることによって、耐摩耗性を向上させようとするものが多かったが、本発明の硬質炭素膜の場合は、このピーク強度比は0.5乃至10というところに最適なポイントを置いた。その理由としては、通常ダイヤモンド以外の相は結晶粒界に存在していることが多く、本発明による硬質炭素膜は、結晶粒子が微細に成長しているため、全体に対する結晶粒界の占める割合が大きくなる。また、ラマン分光法における結晶のサイズ効果という現象があるが、これは測定する結晶のサイズが小さくなるにつれて、測定結果としてピーク強度が弱くなってしまうというものである。本発明において形成されるダイヤモンドの結晶粒子は微細であるため、このラマン分光法のサイズ効果の影響を受ける可能性が強い。したがって、本発明において顕微ラマン分光法により評価される上記ピーク強度比は、従来の硬質炭素膜では結晶性が悪いと評価されてしまう領域に、最適な値が存在する。

【0025】本発明による硬質炭素膜において、上記ピーク強度比 $H_2 / H_1$ が0.5よりも小さくなるような場合は、硬質炭素膜を構成するダイヤモンドの結晶性が良くなったためというよりは、個々の結晶粒子が独立で存在してしまい、粒子間の結合が弱くなるため、強度が低くなったと考えられ、応用に適さない。逆に上記ピーク強度比 $H_2 / H_1$ が10を越えるような場合は、硬質炭素膜中のダイヤモンド以外の相の占める割合が高くなりすぎて、膜の耐摩耗性が劣化する。 $H_2 / H_1$ は特に2~8であることが望ましい。

【0026】さらに、本発明における硬質炭素膜の熱伝導率は、 $50 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上 $700 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であることが重要である。通常、単結晶ダイヤモンドの熱伝導率は $2000 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 程度と非常に高いことが知られているが、気相合成法によるダイヤモンド膜は多結晶であるため、結晶粒界で熱の伝導に寄与するフォノンが散乱されやすく、単結晶ほどの高熱伝導特性を示さない。報告されている値もせいぜい、 $1200 \sim 1500 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ である。本発明における硬質炭素膜は、上記したように、全体に対する結晶粒界の占める割合が大きいため、熱伝導率の値もそれほど大きな値を示さない。しかしながら、最低でも $50 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ は必要であり、これ以下であると、硬質炭素膜を摺

(5)

7

動もしくは切削などの用途で使用する際に、膜から熱が放散されないため、部分的に過熱され膜が破損したりする原因となる。また、熱伝導率が $700\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ を越える硬質炭素膜は、個々の結晶粒子のサイズが大きく表面の凹凸が激しい粗い膜となるため、本発明が目的とするところから外れてしまう。熱伝導率は、特に $100\sim400\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であることが望ましい。

【0027】そして、本発明における硬質炭素膜の密度は、 $3.20\sim3.45\text{ g}/\text{cm}^3$ であることが重要である。この値は純粋なダイヤモンドの密度 $3.51\text{ g}/\text{cm}^3$ よりも少し小さめであるが、これは上記したように、本発明における硬質炭素膜においては、全体に対して結晶粒界の占める割合が大きいため、結晶粒界部に含まれる低密度なダイヤモンド以外の相のために若干低めの密度となるのである。本発明によれば、硬質炭素膜の密度が $3.20\text{ g}/\text{cm}^3$ よりも小さいときは、ダイヤモンド以外の相が膜中に多くなりすぎ、耐摩耗性が劣化するため好ましくない。また、密度が $3.45\text{ g}/\text{cm}^3$ を越える場合は、本発明の目的から外れた個々の結晶粒子のサイズが大きい表面の凹凸が激しい膜となるため、これもまた好ましくない。

【0028】本発明における硬質炭素膜を形成するためには、炭素を含有する原料ガスを分解、プラズマ化して基体上に成膜する方法が用いられるが、その際に基体表面におけるプラズマの電子温度が $8\text{ eV}$ 以下で、かつ、電子密度を $1\times10^{11}\text{ cm}^{-3}$ 以上とすることが重要である。電子温度は、プラズマ中に存在する電子の温度であり、低圧力の非平衡プラズマにおけるシース電位を決定するパラメータであるが、この電子温度が $8\text{ eV}$ よりも大きいとイオン衝撃エネルギーが大きくなり、硬質炭素膜に与えるダメージが大きくなるため、膜中のダイヤモンドが非晶質化したり格子欠陥を生じたりするので、膜が劣化し耐摩耗性を失ってしまう。また、電子密度は、成膜に寄与する活性種の密度を決定する大きな要素であり、本発明においては、この電子密度を $1\times10^{11}\text{ cm}^{-3}$ 以上とすることによって、活性種を高密度化し、核の発生密度を飛躍的に高めて、微細な結晶からなる平滑な膜を得ている。即ち、電子密度が $1\times10^{11}\text{ cm}^{-3}$ よりも小さいと平滑な膜が得られなくなるからである。電子温度は $5\text{ eV}$ 以下、電子密度は $3\times10^{11}\text{ cm}^{-3}$ 以上であることが望ましい。

【0029】硬質炭素膜を形成するためのプラズマを用いた成膜方法としては、一般的なマイクロ波プラズマCVD法、高周波プラズマCVD法、熱プラズマCVD法などが知られているが、本発明の硬質炭素膜を形成させるのは難しい。その理由は、これらの方法は数 $\text{torr}$ ～大気圧と高い圧力領域でプラズマを生成しているため、プラズマが小さい領域に凝集してしまい、成膜条件を変化させてもプラズマそのものに変化が起こりにくく、上記のプラズマの電子温度や電子密度を変化させる

8

のが困難なためである。さらに、プラズマの生成空間が狭く、探針をプラズマに挿入して電子温度や密度を測定しようすると、それによってプラズマが影響を受けて状態が変化してしまうため、プラズマの測定そのものが難しいといった問題もある。

【0030】そこで、本発明における硬質炭素膜を合成するためには、成膜方法として、電子サイクロトロンプラズマCVD法（以下、ECRプラズマ法という）を採用することが望ましい。この方法によれば、低圧力で広い空間中に均一、かつ高密度なプラズマを発生させることができるため、通常のマイクロ波プラズマCVD法並の成長速度を保ったまま、多くの部材に対して均一な膜厚で硬質炭素膜を成長させることができる。さらに、プラズマの領域が広く、プラズマの測定による影響を受けにくく、電子温度・電子密度といったパラメータの制御も比較的容易であるといった利点がある。このECRプラズマ法による製造方法について、図1をもとに説明する。反応炉1内には炭素膜が形成される母材2が設置されている。また、反応炉の周囲には反応炉内にプラズマを発生させるためのマイクロ波発生装置3および磁界を発生させるための電磁コイル4が配置されている。

【0031】かかる装置を用いて成膜する場合には、反応炉内に炭素膜生成用ガスとして少なくともメタンなどの炭素を含有する原料ガスを、場合により水素などのキャリアガスと共にガス導入炉5を経由して炉内に導入する。そして、反応炉内を圧力 $1\text{ torr}$ 以下の低圧力に維持すると同時に、導波管6により $2.45\text{ GHz}$ のマイクロ波を炉内に導入する。それと同時に電磁コイル4により約 $875$ ガウス以上のレベルの磁界を印加する。これにより、電子はサイクロトロン周波数 $f=eB/2\pi m$ （ $e$ ：電子の電荷、 $B$ ：磁束密度、 $m$ ：電子の質量）に基づき、サイクロトロン運動を起こす。この周波数がマイクロ波の周波数（ $2.45\text{ GHz}$ ）と一致するとき、即ち、磁束密度 $B$ が $875$ ガウスとなる時に、電子サイクロトロン共鳴が生じる。これにより電子はマイクロ波のエネルギーを著しく吸収して加速され、中性分子に衝突し電離を起こさせ、低圧力でも高密度のプラズマを生成するようになる。なお、このときの基体の温度を $100\sim1200^\circ\text{C}$ に保持することにより、基体表面に硬質炭素膜を形成することができる。

【0032】本発明において、前述した所定の特性を有する硬質炭素膜を生成させる場合には、およそ基体温度を $150\sim800^\circ\text{C}$ 、原料ガス濃度を $1\%\sim30\%$ 、炉内圧力を $1\times10^{-3}\sim1\text{ torr}$ の範囲に設定すればよい。また、基体表面におけるプラズマの電子温度が $8\text{ eV}$ 以下で、かつ、電子密度が $1\times10^{11}\text{ cm}^{-3}$ 以上となるような位置に基体を設置することが重要であるが、これを達成するためには、あらかじめ成膜に用いる条件と同じ条件で、プラズマの電子温度、電子密度の測定を行い、上記の条件を満たす領域を調査しておく必要があ

(6)

9

る。この測定は既知のプラズマ診断法、例えばラングミュア探針法を用いて行うのがよい。これらの電子温度や電子密度は投入するマイクロ波のパワー、圧力、磁場配位により制御することができる。例えば、マイクロ波のパワーを上げるか、圧力を下げるかすると電子温度は上昇し、電子密度は減少する傾向にある。これらのバランスをうまく取って、成膜条件を決定することが必要である。

【0033】これらのガスの配合比率や種類は、特開昭60-19197号や特開昭61-183198号などに開示される公知の方法のいずれを用いても本発明の効果に何ら影響を及ぼさない。

【0034】上記製造方法において用いられる炭素含有原料ガスとしては、メタン、エタン、プロパンなどの炭化水素ガスの他に  $C_xH_yO_z$  ( $x, y, z$  はいずれも1以上) で示されるような有機化合物や  $CO$ 、 $CO_2$  などのガスを用いることもできる。

【0035】また、本発明における硬質炭素膜を被覆する基体材料としては、特に限定されるものではないが、例えば窒化ケイ素、炭化ケイ素などのセラミックス材料の他に  $WC-Co$  系超合金や  $TiC$ 、 $TiCN$  を主成分とするサーメットや、金属、プラスチックなどの材料を用いることができる。これらの中でも特に窒化ケイ素、炭化ケイ素が硬質炭素膜の主成分たるダイヤモンドと線熱膨張係数が近く、膜との付着力が高いことから望ましい。

【0036】基体表面におけるダイヤモンドの核発生を促進させるため、基体は成膜前にあらかじめその表面をダイヤモンド砥粒などにより傷つけ処理をしておいてもよい。

【0037】上述した方法によって得られる硬質炭素膜は、主としてダイヤモンドからなっており、ほぼダイヤモンドに近い特性を示すが、若干の非晶質炭素成分、およびガス、成膜装置、基体材料などから混入した不可避不純物をも含有している。

【0038】なお、上記の条件を満たすように成膜を行えば非常に平滑な膜が得られるため、硬質炭素膜の表面粗さは、ほとんど成膜した基体の表面粗さと同じか、わずかにそれを上回る程度となる。したがって、実際に用いる用途に応じて、適宜基体の表面粗さを事前に必要な面粗さに仕上げておくのが好ましい。また、成膜後必要な面粗さを上回っていた場合には、ダイヤモンドの微細な砥粒を用いて、膜の仕上げ研磨を行えば良い。膜自体、最初から非常に平滑であるため、この研磨もほんの少しで十分な場合が多い。

【0039】

【作用】本発明による硬質炭素膜は、高い結晶性を有するダイヤモンドの結晶粒子を高い核生成密度で(110)面を配向させつつ、(311)、(400)のピークの原因となる結晶面の成長を抑制しながら、成長させ

10

ているため、膜の表面が非常に平滑で、高耐摩耗性、高摺動性を具備している。ダイヤモンドの結晶の成長は、(111)面ではなく(110)面の成長が主体となっているため、結晶の成長が一定方向に抑制され、微細な結晶成長が可能となるものと思われる。このような微細な結晶からなるために、ダイヤモンド以外の相を含有する結晶粒界が膜中で大きな割合を占め、ラマン分光スペクトル、熱伝導率、密度などの値は純粋なダイヤモンド結晶よりも若干悪い値を示すが、個々の結晶が高い結晶性を有したダイヤモンドであるため、耐摩耗、摺動の用途として用いる場合には良好な特性を有する。

【0040】また、本発明における硬質炭素膜の合成に当たっては、膜が形成される基体表面におけるプラズマの電子温度を  $8\text{ eV}$  以下とすることにより、膜へのイオン衝撃を抑え、高耐摩耗性を有する高品質の膜の合成が可能となる。また、基体表面におけるプラズマの電子密度を  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  以上とすることによって、活性種を高密度化し、基体表面における過飽和度が高くなるため、核発生密度が飛躍的に高まり、微細な結晶からなる平滑な膜を得ることが可能となる。これに対して、一般的なマイクロ波プラズマCVD法により生成されるプラズマの電子密度は、せいぜい  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  台であるため、活性種密度が低く、核発生密度も低く抑えられるため、膜は個々の結晶が大きく発達した凹凸の激しい粗いものとなりやすい。

【0041】また、この条件下において、硬質炭素膜中のダイヤモンドの結晶の(110)面が(111)面に比べて、優先的に成長する理由としては、現在まだ推測の域を出ないが、ダイヤモンドの結晶成長において、結晶面の成長様式から考えて、活性種の過飽和度が低いときは、(111)面の成長が支配的になり、その反対のときは(110)面の成長が支配的になると考えられる。そして、本発明では、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  以上の高いプラズマ密度により高い活性種が得られているため、(110)面が成長するものと思われる。また、電子温度を  $8\text{ eV}$  以下に抑えているため、(110)面の成長中に高結晶性が保たれ、(311)、(400)のピークの原因となる二次的な核の成長が抑制され、純粋な(110)面の成長が行われるものと思われる。

【0042】

【実施例】

実施例 1

図1に示したようなECRプラズマ装置中の反応炉内にシリコンウェハを基体として設置し、最大  $2\text{ kG}$  の強度の磁場を印加するとともにマイクロ波パワー  $4\text{ kW}$  の条件で基体温度  $700^\circ\text{C}$ 、炉内圧力  $0.3\text{ torr}$  の条件で基体表面に成膜を行った。なお、反応ガスとしてはメタンガス、二酸化炭素、および水素ガスをそれぞれ、 $15\text{ sccm}$ 、 $30\text{ sccm}$ 、 $255\text{ sccm}$  の流量比で混合したものを用いた。この条件で硬質炭素膜が約  $20$

(7)

11

$\mu\text{m}$ の膜厚となるように作製した。

【0043】なお、基体の設置位置については、成膜前に静電プローブにより、基体のない状態で、上記の硬質炭素膜を合成する条件でのプラズマ測定を行い、電子温度 $6.3\text{ eV}$ 、電子密度 $2.8 \times 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ であることを確認した。

【0044】得られた炭素膜に対して、膜のX線回折を行ったところ、ダイヤモンドのピークが検出され、(111)のピーク強度を $I_a$ 、(220)のピーク強度を $I_b$ 、(311)のピーク強度を $I_c$ 、(400)のピーク強度を $I_d$ としたとき、 $I_b/I_a=3.1$ 、 $I_b/I_c=5.9$ 、 $I_b/I_d=4.2$ となっていた。なお、X線回折については通常行われるバルクの測定法ならびに薄膜用の測定法の双方で行ったが、ピーク強度比に変化はみられなかった。

【0045】この炭素膜の表面を顕微ラマン分光法により、スペクトル測定を行ったところ、ダイヤモンドのピークと非晶質炭素のピークが観察され、ダイヤモンドと非晶質炭素の2相が膜中に存在していることがわかった。なお、ラマン分光は $488\text{ nm}$ のArレーザービームを約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 径に絞って行った。ピーク強度比は、 $1100\text{ cm}^{-3}$ と $1700\text{ cm}^{-3}$ の位置間で斜線を引き、これをベースラインとしてそれぞれのピークをローレンツタイプとしてピーク分離を行い、各ピークの高さ $H_1$ 、 $H_2$ を求めた。なお、 $H_1$ は $1333 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ に存在するダイヤモンドのピークの強度、 $H_2$ は $1500 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ に存在する非晶質炭素のピーク強度である。そして、それぞれのピーク強度比を求めたところ、 $H_2/H_1=7.2$ であった。

【0046】この炭素膜の熱伝導率をACカロリメトリ法により測定したところ、約 $370\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であることがわかった。なお、この方法で求められる値は、熱伝導率そのものではなく熱拡散率である。熱伝導率は、熱伝導率=単位体積当たりの熱容量×熱拡散率の式で与えられるが、ここでは単位体積当たりの熱容量(=比熱×密度)は、ダイヤモンドの文献値を用いて、 $1.80\text{ J}/(\text{K} \cdot \text{cm}^3)$ を用いて計算を行った。また、測定は膜をシリコンウェハの基体から剥離させて測定する方法と、剥離させずにシリコンと炭素膜の二層材のまま測定した後に、シリコンウェハ単独の測定値を求めて、その影響を差し引いて、炭素膜単独の値を算出してやる方法の二種類で行ったが、どちらも同じ値となった。

【0047】また、炭素膜の密度をクレリシ重液法により測定を行った。測定に先立って、シリコンウェハをふっ硝酸により溶解除去し、膜単独の密度を測定した。この方法は、一定密度を有する重液に沈むかどうかで判定する方法である。これにより測定したところ、炭素膜の密度は、 $3.38\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

【0048】SEMによりこの炭素膜の表面を観測した

12

ところ、微細な結晶から構成されており、ボイドなども観察されず、非常に平滑であった。触針式表面粗さ計により表面粗さを測定したところ、 $R_{\text{max}}$ （以下表面粗さは $R_{\text{max}}$ 表示とする）で $0.15\text{ }\mu\text{m}$ であることがわかった。

【0049】次に、直径が $40\text{ mm}$ の高密度窒化ケイ素セラミックス製のディスク形状品を表面粗さが $0.30\text{ }\mu\text{m}$ となるように仕上げた後、これを基体として、上に示した条件と全く同条件で硬質炭素膜を形成した。成膜後のディスクの表面粗さは $0.15\text{ }\mu\text{m}$ であり、ダイヤモンド砥粒によりラップ研磨することによって、容易に平滑化が可能であった。その後、これと先端のRの半径が $3/16$ インチのピンを用いて、ピン-オン-ディスク法により摺動試験を行った。ピンの材質はアルミニウム-18%シリコンの合金を用い、荷重は $19.6\text{ N}$ 、摺動速度は $1\text{ m/s}$ 、摺動距離を $100\text{ km}$ として測定を行った。試験中、摩擦係数は $0.09$ 程度であり、非常に低い値を示した。さらに試験後の膜の表面には全く金属の溶着が認められなかった。また、膜に若干摺動痕が認められたため、表面形状の変化を調べたが、比摩耗量は $3 \times 10^{-19}\text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ と非常に低く、ほとんど摩耗しておらず、摺動によって膜の表面粗さがさらに小さくなっただけであると判明した。合金のピンの摩耗も非常に少なかった。

【0050】また、比較のため、従来のマイクロ波プラズマCVD法でも、上記同様にしてシリコンウェハ上に硬質炭素膜を形成した。この場合プラズマ温度は $6\text{ eV}$ 、プラズマ密度は $3 \times 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ とした。磁場を印加せず、圧力を $35\text{ torr}$ としたことを除いて、その他の条件は同じにした。

【0051】得られた炭素膜に対して、上記実施例におけるのと同様の方法で、膜の評価を行ったところ、X線回折のピーク強度比は、 $I_b/I_a=0.4$ 、 $I_b/I_c=2.1$ 、 $I_b/I_d=2.2$ となり、ラマン分光のピーク強度比は、 $H_2/H_1=0.3$ となった。さらに、膜の熱伝導率は、約 $660\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ であり、密度は $3.47\text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

【0052】SEMによりこの炭素膜の表面を観測したところ、結晶が大きく成長して凹凸の激しい自形面から構成されていた。表面粗さは、 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ と非常に大きかった。

【0053】また、上記と同様の直径が $40\text{ mm}$ の高密度窒化ケイ素セラミックス製のディスク形状品（表面粗さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ）に、上記比較例の条件で硬質炭素膜を形成した。成膜後のディスクの表面粗さは $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、これを平滑化するのは困難であった。これを上記と同条件でピン-オン-ディスク試験を行ったが、摩擦係数は $0.35$ であり、上記実施例に比べて明らかに高かった。そして、摺動距離が $50\text{ km}$ 程度の地点で合金のピンが膜表面の凹凸によって先端が削り取られて摩滅



(8)

13

し、試験続行不可能となったので中断し、ディスク表面を観察したところ、合金が部分的に付着しているのが観察された。

【0054】さらに、SGN422の形状を有する窒化ケイ素製の切削チップを基体として、上記実施例および比較例と同様にして硬質炭素膜を形成し、アルミニウム-12%シリコン合金を被削材として、切削速度800m/min、送り0.1mm/rev、切込み0.2mmの条件により乾式で30分間の切削加工試験評価を行った。上記実施例の条件で作製したチップは、フランク摩耗が0.06mmに過ぎず、被削材の加工面も光沢を帯びて美しく、きれいに仕上がっていた。これに対し \*

14

\*て、比較例の条件で作製したものは、30分の切削でフランク摩耗は0.08mmであったが、上記実施例のチップで加工したものに比べて、被削材の加工面が荒れて光沢が少なかった。

#### 【0055】実施例2

実施例1において炭素膜の生成条件を表1に示す以外は全く同様にして、前記シリコンウエハの表面に炭素膜を形成し、得られた膜のX線回折、顕微ラマン分光、熱伝導率、密度の評価を行った。結果を表1、表2に併せて記載した。

#### 【0056】

#### 【表1】

試料 No.	原料流量 (sccm)			MW波 (kW)	温度 ℃	圧力 torr	電子 温度 (eV)	電子密度 $\times 10^{19}$ (cm <sup>-3</sup> )	XRDのピーク強度比			熱伝 導率 W/m.K	密度 g/cm <sup>3</sup>
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>						Ib/Ia	Ib/Ic	Ib/Id		
1	255	15	30	4.0	700	0.3	6.3	2.8	3.1	5.9	4.2	370	3.38
* 2	255	15	30	4.0	700	35	6.0	0.3	0.40	2.1	2.2	660	3.47
3	270	10	20	4.0	700	0.8	4.1	1.4	1.0	5.8	5.1	621	3.39
4	275	10	15	4.0	700	0.7	4.9	1.7	1.9	4.6	4.3	577	3.44
5	280	10	10	4.0	700	0.5	5.5	2.3	2.0	3.5	4.4	310	3.40
6	255	15	30	5.0	700	0.4	6.1	4.5	4.0	4.7	4.3	423	3.34
7	260	15	25	5.0	700	0.3	6.8	3.2	5.0	3.9	4.1	450	3.41
8	265	15	20	3.5	700	0.3	6.1	2.0	5.4	5.0	5.0	341	3.28
9	270	15	15	3.5	700	0.1	6.6	2.3	10.0	6.0	4.8	218	3.25
10	255	15	30	3.0	700	0.1	8.0	1.2	3.6	2.0	3.4	460	3.25
11	260	15	25	3.5	700	0.2	7.5	1.3	3.4	2.9	3.5	223	3.31
12	260	15	25	3.5	700	0.3	5.4	1.9	4.1	3.3	3.9	411	3.30
13	260	15	25	4.0	650	0.4	8.0	1.2	3.7	2.8	2.0	296	3.31
14	255	15	30	4.0	700	0.3	7.4	1.3	4.4	3.0	2.8	310	3.36
15	255	15	30	4.0	650	0.1	6.0	1.9	3.1	3.7	3.3	184	3.34
16	270	10	20	4.5	700	0.4	3.1	1.5	3.9	6.1	5.1	680	3.44
17	246	18	36	3.5	650	0.3	6.2	1.4	1.9	5.2	5.4	192	3.29
18	255	15	30	5.0	550	0.1	8.0	3.9	8.8	6.0	7.0	50	3.22

\*は本発明の範囲外の試料である。

試料 No.	原料流量 (sccm)			MW波 (kW)	温度 ℃	圧力 torr	電子 温度 (eV)	電子密度 $\times 10^{11}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	XRD の $\beta$ - $\gamma$ 強度比			ラン 強度比 $H_{22}/H_1$	熱伝 導率 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	密度 $\text{g}/\text{cm}^3$
	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$						$I_{\beta}/I_{\alpha}$	$I_{\beta}/I_{\gamma}$	$I_{\beta}/I_{\delta}$			
19	270	10	20	4.5	800	0.4	3.0	3.0	4.0	6.2	4.5	0.60	700	3.43
20	255	15	30	3.5	600	0.1	7.7	2.1	3.4	5.5	5.4	9.1	89	3.20
21	270	10	20	4.0	700	0.2	3.9	3.5	3.8	4.0	3.8	0.71	683	3.45
22	270	10	20	4.5	700	0.4	3.0	1.0	1.1	7.0	7.3	0.47	691	3.45
23	240	20	40	3.5	650	0.2	7.1	1.3	2.0	2.5	2.4	10.7	59	3.22
24	225	25	50	3.5	650	0.2	8.0	2.1	1.8	2.0	2.4	13.4	48	3.20
25	255	15	30	4.5	450	0.1	7.8	3.1	9.5	3.0	2.3	9.1	46	3.21
26	291	5	10	4.5	800	0.4	3.0	1.2	1.0	6.8	6.3	0.63	722	3.44
27	255	15	30	3.5	550	0.1	7.9	3.1	3.3	2.4	2.1	9.6	63	3.17
28	285	5	10	3.5	750	0.3	5.6	1.3	2.5	6.8	7.7	0.85	593	3.46
*29	270	10	20	3.0	700	0.6	6.6	0.44	0.93	5.4	4.3	1.0	588	3.40
*30	255	15	30	3.0	650	0.4	8.5	1.3	10.5	2.3	2.1	10.0	55	3.24
*31	255	15	30	3.0	600	0.2	10.1	0.77	15.1	2.1	2.3	13.3	40	3.15
*32	255	15	30	3.0	700	0.8	9.2	1.1	10.0	1.0	2.1	9.1	183	3.30
*33	255	15	30	3.0	700	0.8	8.1	2.1	9.6	1.9	2.0	8.7	169	3.33
*34	255	15	30	3.0	650	0.05	9.5	1.3	1.3	2.1	0.88	9.5	201	3.37
*35	255	15	30	3.0	650	0.05	8.3	2.3	1.2	2.0	1.8	8.7	171	3.31
*36	285	5	10	4.0	800	0.3	4.1	0.91	0.97	1.4	1.1	0.23	890	3.50

\*は本発明の範囲外の試料である。

【0058】さらに、窒化ケイ素製のディスクおよび切  
削チップに炭素膜を形成し、ピン-オン-ディスク法に  
よる摺動試験および切削評価を行った。ピン-オン-デ  
ィスク法による試験に先立って、研磨を行っているがそ  
の際の as-depo 状態での面粗さ、および研磨によ

る平滑化の容易性についても併せて記し、すべての結果  
を表3、表4に記載した。

【0059】

【表3】

(10)

17

18

試料 No.	as-depo 面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	膜平滑化 の容易性	ピン-オン-ディスク試験		切削試験		備 考
			摩擦係数	比摩擦量( $\text{m}^3/\text{Nm}$ )	フランク摩耗( $\mu\text{m}$ )	仕上がり状態	
1	0.15	◎	0.09	$3 \times 10^{-10}$	0.06	○	
2	2.8	×	0.35	途中でピンが摩滅	0.08	×	通常のマイクロ波ガラスCVD
3	1.3	○	0.17	$3 \times 10^{-10}$	0.06	△	
4	0.61	○	0.15	$4 \times 10^{-10}$	0.05	○	
5	0.20	◎	0.07	$3 \times 10^{-10}$	0.05	○	
6	0.13	◎	0.08	$1 \times 10^{-10}$	0.04	○	
7	0.25	◎	0.10	$5 \times 10^{-10}$	0.05	○	
8	0.51	○	0.20	$7 \times 10^{-10}$	0.08	○	
9	0.77	○	0.20	$7 \times 10^{-10}$	0.10	△	
10	1.2	○	0.23	$8 \times 10^{-10}$	0.09	△	
11	0.71	○	0.21	$7 \times 10^{-10}$	0.10	○	
12	0.18	◎	0.18	$5 \times 10^{-10}$	0.06	○	
13	1.3	○	0.21	$8 \times 10^{-10}$	0.11	△	
14	0.62	○	0.15	$9 \times 10^{-10}$	0.10	○	
15	0.14	◎	0.10	$3 \times 10^{-10}$	0.07	○	
16	1.5	△	0.21	$9 \times 10^{-10}$	0.04	○	
17	0.16	◎	0.12	$8 \times 10^{-10}$	0.11	○	
18	0.20	◎	0.09	$9 \times 10^{-10}$	0.12	○	

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0060】

40 【表4】

試料 No.	as-depo 面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	膜平滑化 の容易性	ピン-オン-ディスク試験		切削試験		備 考
			摩擦係数	比摩耗量 ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ )	フランク摩耗 (mm)	仕上がり状態	
19	1.2	○	0.20	$9 \times 10^{-20}$	0.05	○	
20	0.11	◎	0.08	$8 \times 10^{-19}$	0.12	○	
21	1.1	○	0.20	$2 \times 10^{-19}$	0.06	○	
22	1.9	△	0.33	$8 \times 10^{-18}$	0.09	△	
23	0.15	◎	0.12	$4 \times 10^{-18}$	0.14	△	
24	0.13	◎	0.11	$7 \times 10^{-18}$	0.15	△	
25	0.10	◎	0.10	$1 \times 10^{-18}$	0.13	△	
26	1.8	△	0.36	$7 \times 10^{-20}$	0.05	△	
27	0.11	◎	0.10	$6 \times 10^{-18}$	0.15	△	
28	1.9	△	0.32	$1 \times 10^{-19}$	0.04	△	
*29	2.3	×	0.31	途中でピンが摩滅	0.07	×	
*30	0.21	○	0.14	$9 \times 10^{-18}$	0.20	×	
*31	0.19	◎	0.18	途中で膜が摩滅	0.33	×	
*32	2.5	×	0.44	途中でピンが摩滅	切削中破損	×	
*33	0.81	○	0.38	$1 \times 10^{-17}$	0.22	×	
*34	2.9	×	0.50	途中でピンが摩滅	切削中破損	×	
*35	0.90	○	0.41	$1 \times 10^{-17}$	0.23	×	
*36	3.5	×	0.41	$7 \times 10^{-20}$	切削中破損	×	

\* は本発明の範囲外の試料である。

【0061】これらの評価は、実施例1で示したものと全く同様の条件により行った。上記実施例1で示した実施例および比較例は、それぞれ表1中のNo. 1とNo. 2に示してある。なお、No. 2以外の試料は全てECRプラズマCVD法により作製したものである。

【0062】表1、表2から明らかなように、本発明の試料No. 1およびNo. 3～No. 28においては、as-depoの面粗さが小さく、良好な平滑性を有しているため、実際の摺動や切削の用途に適用する際にも容易に必要な面粗さまで仕上げる事が可能である。また、ピン-オン-ディスク摺動試験の結果から、低い摩

40 擦係数と高い耐摩耗性を有していることがわかり、切削試験においてもフランク摩耗が0.15mm以下でかつ被削材の加工面は美しく、良好な切削特性を有している。それに対して、本発明の範囲外の試料No. 2およびNo. 29～36については、as-depoの面粗さが大きく平滑性に欠ける膜になるか、平滑であっても耐摩耗性に欠ける膜になるかのいずれかであった。平滑性に欠ける膜の場合、摺動試験中に相手材のピンを削ってしまうという問題が発生し、平滑であっても膜が耐摩耗性に欠ける膜の場合は、摺動中に膜が摩滅したりという問題が発生した。さらに、切削試験においても、平滑

(12)

21

性に欠ける膜の場合は、切削中に膜の表面の凹凸のため部分的に応力がかかって膜が破損するか、破損しなかったとしても、表面の凹凸のため加工面の仕上がり状態が悪くなるといった問題を有していた。また、平滑なものであっても耐摩耗性に欠けるため、切削後のフランク摩耗は0.20mm以上となり、加工面の仕上がり状態が悪くなるという問題がある。

【0063】尚、表3、4中における仕上がり状態は、○印が光沢が良く、面粗さが小さい、△印が面粗さは小さいが光沢に欠ける、×印は表面の凹凸が大きいものである。

【0064】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明による硬質炭素膜は、電子温度、電子密度を制御したプラズマ中で合成することにより、高い結晶性を有するダイヤモンドの結晶粒子を高い核生成密度で一定方向に配向させなが

22

ら成長させているため、膜の表面が非常に平滑で、高耐摩耗性、高摺動性を具備している。したがって、この硬質炭素膜を被覆材として用いた場合、機械的に表面が摺動されるような耐磨摺動部品や切削工具として使用すれば、その寿命を飛躍的に伸ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電子サイクロトンプラズマCVD法を説明するための図である。

【符号の説明】

- 1・・・反応炉
- 2・・・母材
- 3・・・マイクロ波発生装置
- 4・・・電磁コイル
- 5・・・ガス導入路
- 6・・・導波管

【図1】

